

王冀艳, 胡家桢, 丁汉铎, 等. 金活动态提取剂提取 - 电感耦合等离子体质谱法测定深穿透地球化学样品中的金[J]. 岩矿测试, 2020, 39(4): 525 - 534.

WANG Ji - yan, HU Jia - zhen, DING Han - duo, et al. Determination of Gold Mobile Fraction in Deep - penetrating Geochemical Samples by ICP - MS with Pre - extraction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(4): 525 - 534.

【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 201909300142】

金活动态提取剂提取 - 电感耦合等离子体质谱法测定深穿透地球化学样品中的金

王冀艳^{1,2}, 胡家桢¹, 丁汉铎¹, 曹立峰¹, 张明炜¹, 张帆¹, 黄杰¹, 姚文生^{3,4*}

(1. 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450012;
2. 自然资源部贵金属探测技术重点实验室, 河南 郑州 450012;
3. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;
4. 自然资源部地球化学探测技术重点实验室, 河北 廊坊 065000)

摘要: 金的地球化学勘查基于金的准确测定, 地球化学样品中金含量通常处于 ng/g 水平, 需先进行分离富集, 再采用电感耦合等离子体质谱法(ICP - MS)或石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)进行测定。当前, 隐伏矿床勘查是地球化学探测技术的发展前沿, 金活动态提取技术是寻找隐伏金矿的有效手段之一。相比于全量分析, 金的活动态含量更低, 需要解决选择性提取、高效预富集与准确测定等一系列难题。本文采用柠檬酸铵与土壤中黏土矿物及次生矿物作用促使吸附和可交换组分的金进入提取液, 以硫脲和硫代硫酸钠络合金使活动态金向提取液中扩散, 达到选择性提取的目的, 建立了提取液中金的预富集及 ICP - MS 测定方法。实验确定的分析条件为: 采用 5g/L 柠檬酸铵 - 2g/L 硫脲 - 5g/L 硫代硫酸钠为提取剂, 提取时间 24h, 在酸性硫脲介质下用活性炭富集金, 金吸附率可达 89.6% ~ 109.2%, 灰化解吸温度为 650 ~ 700℃。本方法检出限为 0.05ng/g, 相对标准偏差(RSD)为 9.4% ~ 10.2%, 加标回收率为 91.2% ~ 93.4%。与已报道的硫酸铁 - 硫脲 - 硫代硫酸钠溶液提取再 GFAAS 测定的方法相比, 本方法具有检出限低、测试线性范围宽、测试速度快的优势; 应用于森林覆盖区黑龙江东安金矿区地球化学探测试验, 金活动态异常与隐伏金矿位置一致。

关键词: 隐伏金矿; 金; 活动态提取; 硫脲; 活性炭吸附; 电感耦合等离子体质谱法

要点:

- (1) 采用柠檬酸铵 - 硫脲 - 硫代硫酸钠专用提取剂提取土壤活动态金。
- (2) 发展了金活动态提取液硫脲介质下活性炭富集方法。
- (3) 金活动态提取、测定技术成功应用于森林沼泽景观区隐伏金矿探测试验。

中图分类号: P578. 11; O657. 63 文献标识码: A

我国覆盖区面积辽阔, 隐伏区矿勘查是矿产资源勘查的战略发展方向。深穿透地球化学勘查技术, 是隐伏区矿产勘查的重要技术方法之一, 分析技术是地球化学勘查技术的重要技术支撑。地球化学样品中金的全量测试技术中, 应用最为广泛的是用王水溶解样品, 活性炭吸附^[1]或泡塑吸附^[2]富集,

收稿日期: 2019 - 09 - 23; 修回日期: 2020 - 01 - 30; 接受日期: 2020 - 04 - 16
基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0600603)
作者简介: 王冀艳, 硕士, 高级工程师, 主要从事无机元素分析研究。E - mail: 94396436@ qq. com。
通讯作者: 姚文生, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事深穿透地球化学方法技术研究及地球化学填图工作。
E - mail: yaowensheng@ igge. cn。

再用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[3]或石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)^[4]进行测定。这些技术在我国金矿化探找矿中发挥了重要作用,但难以适用于隐伏金矿勘查^[5-8]。

隐伏矿是指埋藏于基岩中未受到现代剥蚀作用,或者虽然遭受到剥蚀作用但又被沉积物覆盖的矿体。勘查地球化学研究发现,隐伏矿体中元素的活动态形式可从矿体中经气体搬运、离子扩散等方式向地表迁移,在地表疏松介质中形成活动态叠加含量,可提供深部矿化信息^[9-12]。活动态提取技术是为了获取从深部矿(化)体迁移至地表疏松介质中的元素信息。目前,提取测试技术主要有酶提取法^[13]、地气法^[14-15]、活动金属离子法(MMI)^[16-17]以及我国科学家发展的金属活动态系列方法^[18-20]。Mann等提出的MMI法即是提取呈活动态的金属离子,该方法取得了10多项专利,已有100多个成功案例,是目前最成功的地球化学勘查提取技术,被应用于覆盖区填图。国外土壤活动态提取技术的发展则着重于研制不同的提取剂,但配方严格保密。我国科学家提出的金属活动态法(MOMEQ)^[18-20]主要研究了水提取相、黏土吸附相、有机质结合相以及铁锰氧化物相这四种活动态形式。例如,赵伟等^[21]采用MOMEQ提取,ICP-MS法测定金、铂、钯的水提取态、黏土吸附与可交换态、有机质结合态及铁锰氧化相结合态,并在南非已知隐伏铂钯矿的相关性进行了探索研究,结果表明活动态异常与矿体相符。但由于各态贵金属含量低,对试剂空白及流程控制要求极高,金的检出限要求低于0.1ng/g。毛永新^[19]和白金峰等^[20]都采用了MOMEQ对黑龙江金厂矿区、东北高寒森林覆盖景观金矿区进行研究,在隐伏矿上方发现了与成矿元素有关的活动态异常。徐进力等^[22]对提取条件和分析方法作了进一步的研究,虽然MOMEQ法比较全面可靠,但是在分相的合理性、相态的提取流程方面仍有问题需要解决,另外在不同景观区需试验其有效相态。为了提高可操作性及适用性,学者们提出了一系列活动态提取专用试剂及测定方法。如姚文生^[12]开展了活动态提取机理及专用提取剂方法研究,发展了金、贱金属及铀等活动态提取专用试剂。曹立峰等^[23]采用多元素活动态提取技术对栾川矿集区西鱼库隐伏班岩钼(钨)矿床进行了研究,以柠檬酸铵-乙二胺四乙酸钠-二乙基三胺五乙酸-氨基三乙酸-三乙醇胺为提取剂提取土壤表生介质中的W、Mo等活动态,探测到明显的W、Mo活动态异常,与隐伏矿体在地表

投影位置相符。唐志中等^[24]采用硫酸铁-硫脲-硫代硫酸钠提取金,GFAAS法测定活动态金含量,成功应用于戈壁覆盖区新疆金窝子矿区。硫酸铁-硫脲-硫代硫酸钠的优势在于硫脲-硫代硫酸钠对金具有很强的络合能力,能络合大部分活动态金,但以硫酸铁为氧化剂可能会导致金活动态信息提取不完全。

由于活动态信息微弱,易受地表疏松介质中内生组分元素的干扰,因此,对活动态提取剂选择是关键。在选择性提取研究中,柠檬酸铵多用于提取可交换态、吸附态形式的元素,在多元素活动态提取剂^[23]中已得到应用。本文在已有研究的基础上,以金标准物质为实验对象,考察了采用单一的柠檬酸铵、硫脲或硫代硫酸钠的提取剂以及混合提取剂的效果,确定了采用以提取选择性好、精密度高的柠檬酸铵-硫脲-硫代硫酸钠为金活动态提取剂,所得金活动态提取液经富集处理后用ICP-MS法测定金含量^[25-28]。并将该方法应用于森林沼泽景观区黑龙江东安金矿区地球化学探测试验,效果良好。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

X-Series II 电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher公司)。仪器工作条件为:功率1350W,冷却气(Ar)流量13.0L/min,辅助气(Ar)流量0.80L/min,雾化气(Ar)流量0.85L/min,采样锥(Ni)孔径1.0mm,截取锥(Ni)孔径0.7mm,测量方式为跳峰,扫描次数50,停留时间/通道10ms,每个质量通道数为3,总采集时间20s,清洗时间30s。

1.2 标准溶液、材料和主要试剂

金标准储备溶液: $\rho=100\mu\text{g/mL}$ (中国计量科学研究院)。

金标准工作溶液:用100 $\mu\text{g/mL}$ 的金标准储备溶液逐级稀释,配制成浓度分别为0、2、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ 系列标准工作溶液,介质为10%王水。

超低灰分活性炭:取1kg市售分析纯活性炭,加入3000mL蒸馏水、100mL氢氟酸,搅拌均匀放置10d,每天搅拌4次;过滤,并用热的5%盐酸、蒸馏水洗净;加入2000mL蒸馏水、20g氢氧化钠,再搅拌均匀放置5d,每天搅拌4次;过滤,用蒸馏水洗净,再用热的5%盐酸洗5遍,用蒸馏水洗净活性炭,烘干,备用。

钨标准溶液:10ng/mL,3%硝酸介质。

金活动态提取剂:5g/L柠檬酸铵-2g/L硫脲

-5g/L 硫代硫酸钠(pH = 5)。

柠檬酸铵、硫代硫酸钠、硫脲均为分析纯;盐酸、硝酸均为优级纯。

1.3 实验样品和分析方法

选择金标准物质 GBW07806 (GAu - 7a, Au 认定值 3.1ng/g)、GBW07246 (GAu - 12, Au 认定值 20.8ng/g)、GBW07247 (GAu - 13, Au 认定值 50ng/g)、GBW07248 (GAu - 14, Au 认定值 100ng/g)为实验样品,其中金含量从低到高。

称取 25.00g 样品于塑料提取杯中,准确加入 100mL 金活动态提取剂,摇匀,置于恒温回旋振荡机上振荡 4h,恒温放置 20h,采用慢速定量滤纸常压过滤,250mL 烧杯承接,滤渣用蒸馏水洗涤 3 次,每次 20mL。将提取液预先置于电热板上低温加热至体积约 50mL,再加入 40mL 新制王水分解。加热蒸发至体积约等于 5mL 时,取下,加入 2g/L 硫脲至约 100mL,处理后的提取液倒入活性炭吸附柱减压抽滤,取出活性炭饼,放入 10mL 瓷坩埚中,于马弗炉中 650℃灰化 2h,冷却后加入 2mL 王水溶解残渣,加热 5min 取下,冷却后倒入比色管中,定容至 10mL,摇匀。在确定的 ICP - MS 测定条件下,镭标准溶液单独采用内标管通过三通接头和样品溶液混合后引入雾化系统,以¹⁹⁷Au 作为测定同位素进行测定。

1.4 数学统计方法

采用 Microsoft Excel 2007、SPSS 2.0 对实验数据进行统计分析。提取液先加王水后蒸发至小体积,与提取液先蒸发小体积再加王水处理的差异显著性比较,采用 *t* 检验法检验。

2 结果与讨论

2.1 提取剂的选择

开展提取剂的专属性研究,对活动态提取剂组成确定有重要意义。柠檬酸铵是以氧原子为给予体

的一类络合剂,通常用于提取可交换态、吸附态形式的元素。硫酸铁多作为金的氧化剂^[24,29],在酸性条件下可将单质金氧化为一价,是金矿选矿常用试剂。土壤中活动态形式的金主要呈超微细颗粒,以胶体形式或被土壤矿物所吸附^[12,30-31]。本实验选择以柠檬酸铵代替硫酸铁,用于提取黏土矿物表面吸附或可交换组分的金。选取金标准物质 GBW07806、GBW07246、GBW07247 分别用 5 种提取剂进行实验:提取剂 1 为 5g/L 柠檬酸铵;提取剂 2 为 2g/L 硫脲;提取剂 3 为 5g/L 硫代硫酸钠;提取剂 4 为 2g/L 硫脲-5g/L 硫代硫酸钠;提取剂 5 为 5g/L 柠檬酸铵-2g/L 硫脲-5g/L 硫代硫酸钠。

每个样品称取 3 份,按照样品分析步骤进行提取实验,金提取结果见表 1。由测定结果可知,对于 GBW07806,采用硫脲和柠檬酸铵-硫脲-硫代硫酸钠混合提取剂提取,提取效果均好,且两者的差别不明显;对于 GBW07246,采用柠檬酸铵-硫脲-硫代硫酸钠提取,提取效果最好,单一硫脲的提取效果次之;对于 GBW07247,5 种提取剂的提取量差别不大,单用柠檬酸钠提取的精密度相对较差。分析其原因,首先,单一提取剂柠檬酸铵提取的是可交换态、吸附态形式的金,因为未进一步将金络合成稳定络合物,易重吸附于土壤中,故结果不稳定,精密度差。其次,单一硫代硫酸钠提取的结果低且精密度差。第三,与硫脲和硫脲-硫代硫酸钠相比,柠檬酸铵-硫脲-硫代硫酸钠混合提取剂能提取出更多的活动态信息,且精密度更好。

本文选择柠檬酸铵-硫脲-硫代硫酸钠(提取剂 5)为金活动态提取剂,采用金的专属性强的络合剂硫脲和硫代硫酸钠与金形成稳定的络合物,实现了对金活动态的提取,同时引起土壤颗粒或胶体弱结合的金活动态向提取液中扩散,使金活动态充分地被提取出来。

表 1 不同提取剂提取金测定结果的对比

Table 1 Comparison of analytical results of gold by using different leaching methods

活动态提取剂	GBW07806(<i>n</i> = 3)		GBW07246(<i>n</i> = 3)		GBW07247(<i>n</i> = 3)	
	金测定平均值	RSD	金测定平均值	RSD	金测定平均值	RSD
	(ng/g)	(%)	(ng/g)	(%)	(ng/g)	(%)
提取剂 1(5g/L 柠檬酸铵)	2.17	21.0	3.36	20.5	2.34	25.9
提取剂 2(2g/L 硫脲)	1.43	4.3	5.78	14.1	2.40	13.6
提取剂 3(5g/L 硫代硫酸钠)	0.23	19.0	3.43	18.1	1.96	12.9
提取剂 4(2g/L 硫脲-5g/L 硫代硫酸钠)	1.31	23.3	5.09	13.2	2.64	23.5
提取剂 5(5g/L 柠檬酸铵-2g/L 硫脲-5g/L 硫代硫酸钠)	1.70	7.7	7.33	6.8	1.87	9.9

2.2 提取条件对提取量的影响

2.2.1 提取时间

已有研究表明提取时间对活动态分析结果有影响^[32]。本实验称取 5.00g 的 GBW07246、2.00g 的 GBW07247、1.00g 的 GBW07248, 每个样品分别称取 3 份, 加入 100mL 柠檬酸铵-硫脲-硫代硫酸钠提取剂, 摇匀, 恒温振荡器上振荡, 试验了不同的提取时间(0.5、1、3、5、24、36、48h)。实验结果(表 2)表明, 随着提取时间的延长, 金的提取量增加。提取时间在 24h 时金活动态的变化趋势比较平缓, 基本达到平衡, 而且重现性较好。因此本文选择提取时间为 24h。

表 2 提取时间变化对金活动态提取量的影响

Table 2 Effect of extraction time on the mobile fraction of gold

提取时间 (h)	活动态金提取量(ng/g)		
	GBW07246	GBW07247	GBW07248
0.5	2.26	1.42	8.16
1	3.25	1.87	10.2
3	4.63	1.70	14.2
5	5.42	1.81	15.6
24	7.26	1.77	30.4
36	7.00	1.83	32.0
48	7.12	1.58	37.4

2.2.2 样品与提取剂固液比

固液比是活动态提取的重要技术参数。本实验称取 5.00g 的 GBW07246, 加入新配制的柠檬酸铵-硫脲-硫代硫酸钠提取剂 15、25、50、100mL; 称取 2.00g 的 GBW07247, 加入新配制的柠檬酸铵-硫脲-硫代硫酸钠提取剂 10、20、40、100mL。混合液在振荡器条件下振荡 4h, 恒温静置 20h。实验结果显示, 固液比为 1:3、1:5、1:10、1:20、1:50 时提取效果差别不明显。考虑到提取液中金的含量不同, 可选择不同称样量(1~25g), 均加入提取剂 100mL。

2.3 活性炭吸附金对介质的选择

金能通过强协同配位键与硫脲分子形成稳定的络合物^[33]—— $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$, 络合物的稳定常数为 $10^{22.4}$, 金和硫代硫酸盐的络合物^[34] $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的稳定常数高达 $10^{26.5\sim 28}$ 。金在提取液中将以 $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ 和 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 存在。为了考察金在活性炭上的吸附能力, 采用标准溶液进行了实验。分取 1mL 的 100μg/L 金标准工作溶液(10%王水介质), 分别加入 0.5g 柠檬酸铵、0.2g

硫脲和 0.5g 硫代硫酸钠, 加水定容至 100mL, 标准溶液分别处理为 5g/L 柠檬酸铵-0.1%王水介质、2g/L 硫脲-0.1%王水介质、5g/L 硫代硫酸钠-0.1%王水介质。每个条件平行三份。活性炭柱吸附实验结果表明, 5g/L 柠檬酸铵-0.1%王水介质下金吸附率平均仅为 54.8%; 2g/L 硫脲介质下金吸附率高达 89.6%~109.2%; 硫代硫酸钠介质下金标准溶液中有沉淀析出, 导致金吸附率很低, 仅为 20.3%。这是因为首先活性炭对 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的亲合力低, 其次, 在王水介质中, 硫代硫酸钠易分解。因此需对提取液进行预处理, 将提取液中剩余的硫代硫酸钠采用王水分解。

2.4 提取液的预处理方式

唐志中等^[24]采用王水直接对提取液进行预处理, 将提取液中各种形式的金转换为 $[\text{AuCl}_4]^-$ 。本实验发现, 当样品中的有机质含量高时, 提取液中加入王水后, 王水和有机质剧烈反应, 提取液迅速溢出, 不易控制。选用金标准物质 GBW07246、GBW07248 进行实验, 对比提取液直接加 40mL 王水处理和先蒸至约 50mL 后再加 40mL 王水处理的效果, 按 1.4 节统计方法计算结果表明, 两种预处理方式无显著性差异($P>0.05$)。考虑到有些样品尤其是森林覆盖区样品, 腐植质较厚, 有机质含量高, 本实验确定了先将提取液蒸至约 50mL 后再加王水的预处理方式。

2.5 提取液酸介质及酸度对金回收率的影响

本实验以 1mL 的 100μg/L 金标准工作溶液(10%王水介质)为研究对象, 加入 0.2g 硫脲, 分别加入不同体积的硝酸、盐酸、王水, 定容至 100mL 后采用活性炭吸附。实验结果(表 3)表明, 在不同酸介质和不同酸度下金回收率均能达到约 100%, 这表明金的硫脲络合物在活性炭上的吸附不受酸介质及酸浓度的影响。

表 3 提取液酸介质及酸度对金回收率的影响

Table 3 Effect of acid medium and acidity of extraction solution on adsorption recovery of gold

提取液介质	金回收率 (%)	提取液介质	金回收率 (%)
2g/L 硫脲	94.2	2g/L 硫脲-2% 盐酸	92.7
2g/L 硫脲-1% 硝酸	98.3	2g/L 硫脲-5% 盐酸	97.9
2g/L 硫脲-5% 硝酸	100.6	2g/L 硫脲-2% 王水	87.2
		2g/L 硫脲-5% 王水	88.4

2.6 活性炭层厚度对金回收率的影响

为了研究活性炭吸附柱的层厚度对金吸附的影响,本实验以 1mL 的 100μg/L 金标准工作溶液(10%王水介质)为研究对象,加入 0.2g 硫脲,定容至 100mL,分别采用厚度为 1cm、2cm、3cm 的活性炭层进行吸附(活性炭层太厚,灰化时需大瓷坩埚盛放)。结果表明,活性炭层厚度对金的吸附影响不大,金富集回收率均能达到 97.1%~99.4%。考虑到操作适易性,采用 1cm 活性炭即可。

2.7 灰化解吸对金回收率的影响

活性炭的灰化是金解吸的过程,灰化温度和时间是影响解吸的重要因素。本实验以 1mL 的 100μg/L 金标准工作溶液(10%王水介质)为研究对象,加入 0.2g 硫脲,定容至 100mL,倒入活性炭吸附柱减压抽滤,取出活性炭饼,放入 10mL 瓷坩埚中,分别在调至 600℃、650℃、700℃ 的马弗炉中灰化 2h。结果表明,温度在 600℃灰化时,由于灰化不完全导致了金测定结果偏低;温度在 650℃以上时,金回收率能达到 91%以上。适宜的灰化温度为 650~700℃,灰化时间在 2h 以上。

3 分析方法评价

以分析流程的空白溶液平行测定 12 次的 3 倍标准偏差作为方法检出限,计算出分析本方法测定金的检出限为 0.05ng/g。

分别称取 5g 的 GBW07246、1g 的 GBW07248,每个样品称取 12 份,按照 1.3 节样品分析步骤进行提取,采用 ICP-MS 法测定。同时称取 5g 的 GBW07246、1g 的 GBW07248 各 3 份,采用硫酸铁-硫脲-硫代硫酸钠^[24]提取,王水分解提取液,活性炭吸附后灰化,2mL 王水溶解残渣,定容至 10mL,ICP-MS 法测定,对两种提取方式进行了对比,分析结果见表 4。本方法的精密度(RSD)小于 11.0%,能提取更多的活动态物质。

表 4 方法精密度

Table 4 Precision tests of the method

标准物质 编号	金全量 认定值 (ng/g)	柠檬酸铵-2g/L 硫脲-5g/L 硫代 硫酸钠提取法(本文方法)		硫酸铁-硫脲 -硫代硫酸钠 提取法
		金活动态含量测定 平均值(ng/g)	相对标准偏差 RSD(%)	金活动态含量 测定平均值 (ng/g)
GBW07246	20.8	7.56	9.4	6.92
GBW07248	100	30.6	10.2	26.5

为了验证本文方法的准确度,对 GBW07246、GBW07248 的提取液进行加标回收测定,分别加入 50ng 的金,加标回收率为 91.2%~93.4%,表明方法准确可行。

4 黑龙江东安金矿区应用

在黑龙江省东安金矿区开展了 1:25000 土壤中金活动态测量试验。采样深度 10~20cm,样品过筛后取-200 目粒级,采用本文方法分别进行活动态和全量分析并绘制了地球化学图。图 1 和图 2 分别为采集样品的金活动态和金全量地球化学图,东安金矿区 1:25000 土壤活动态测量结果与已勘探查明的金矿体的主矿段的位置十分吻合。与常规的土壤全量测量异常相比,金的活动态物质信息更能反映金矿床的矿体强度和规模,中部主矿段 5 号矿体(Au5)的异常强度更为突出。

5 结论

本文采用柠檬酸铵-硫脲-硫代硫酸钠提取剂提取金的活动态(以超微细颗粒、黏土矿物表面吸附或可交换形式存在),建立了应用 ICP-MS 测定地球化学样品中活动态金含量的方法。在硫脲介质下采用活性炭富集金,金的吸附率提高至 89.6%~109.2%,同时采用 ICP-MS 代替 GFAAS 测定金含量,提高了测试效率。

本文方法应用于森林覆盖区黑龙江东安金矿上方土壤样品中的金活动态,探测金活动态异常与已勘探查明的金矿体的位置高度吻合,该方法适用于森林覆盖区找矿。针对不同景观覆盖区,金活动态提取方法的适用性还需进一步验证。

6 参考文献

[1] 郭林中,韦瑞杰,王海潮,等.改性活性炭的制备及其对金吸附性能的研究[J].岩矿测试,2014,33(4):528-534.
Guo L Z, Wei R J, Wang H C, et al. Study on preparation and Au(Ⅲ) adsorption ability of nitric acid modified activated carbon[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(4):528-534.

[2] 马怡飞,汪广恒,张尼,等.乙醇介质制备载炭泡塑及其在地质样品金测定中的应用[J].岩矿测试,2018,37(5):533-540.
Ma Y F, Wang G H, Zhang N, et al. Application of carbon-loaded polyurethane foam produced by ethanol media in determination of gold in geological samples[J].

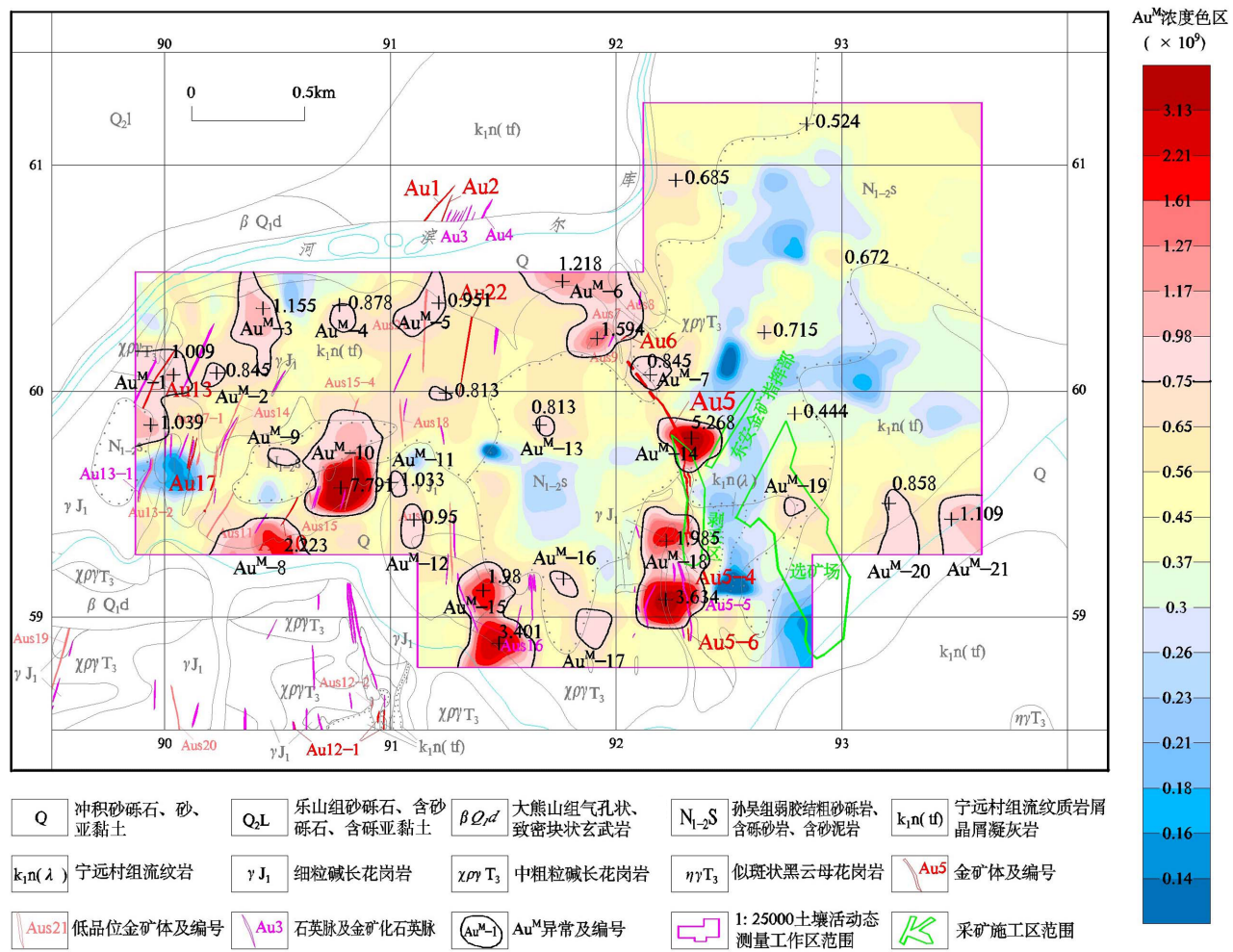


图1 土壤金活动态地球化学图

Fig.1 Geochemical map of gold mobile fraction in soil

Rock and Mineral Analysis,2018,37(5):533-540.

[3] 张洁,阳国运.电感耦合等离子体质谱法测定金矿石中金[J].冶金分析,2018,38(11):18-23.

Zhang J,Yang G Y. Determination of gold in gold ore by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2018,38(11):18-23.

[4] 邢夏,徐进力,陈海杰,等.抗坏血酸为基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定金矿区植物样品中的痕量金[J].岩矿测试,2015,34(3):319-324.

Xing X,Xu J L,Chen H J,et al. Determination of trace gold in plant samples from a gold mining area by graphite furnace atomic absorption spectrometry with ascorbic acid as the matrix modifier[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015,34(3):319-324.

[5] Mann A W. Strong versus weak digestion:Ligand based soil extraction geochemistry [J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2010, 10 (1): 17-26.

[6] 孟贵祥,吕庆田,严加永,等.“穿透性”探测技术在覆盖区地质矿产调查中的应用研究[J].地球学报,2019,40(5):637-650.

Meng G X,Lü Q T,Yan J Y,et al. The research and application of explorational technology of “penetrating” to geology and mineral investigation in overburden area [J]. Acta Geoscientica Sinica ,2019,40(5):637-650.

[7] 鲁美,叶荣,张必敏,等.覆盖区地球化学勘查进展[J].矿床地质,2019,38(6):1408-1411.

Lu M,Ye R,Zhang B M,et al. The development of geochemical exploration in the covered area [J]. Mineral Deposits,2019,38(6):1408-1411.

[8] 徐洋.覆盖区隐伏矿地球化学弱信息提取技术研究[D].北京:中国地质大学(北京),2015.

Xu Y. The geochemical methods to extract the weak geochemical signals from concealed deposits [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2015.

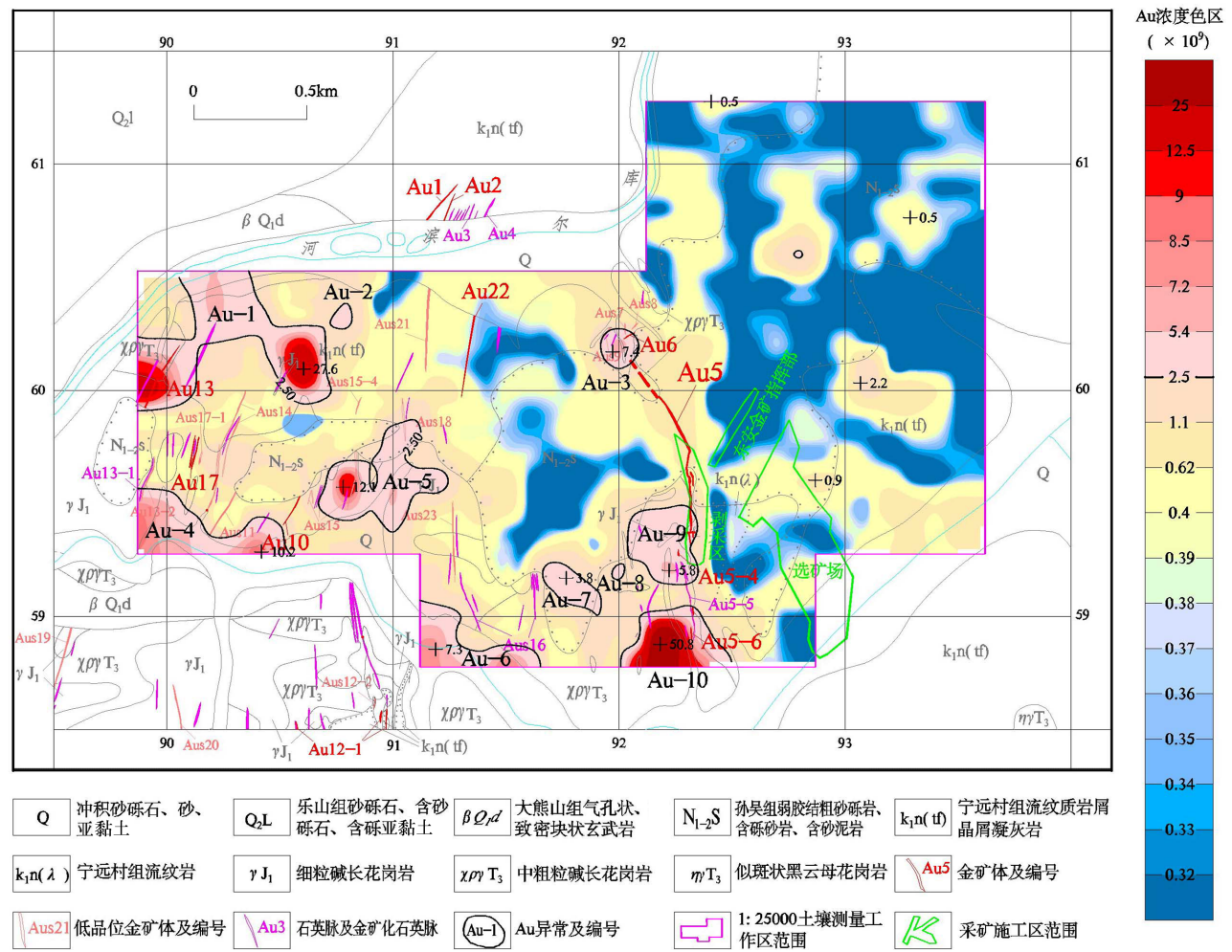


图2 土壤金全量地球化学图

Fig.2 Geochemical map of total gold in soil

[9] 徐善法,刘汉彬,王伟,等.深穿透地球化学方法在十红滩砂岩型铀矿中的试验研究[J].物探与化探,2017,42(2):189-193.

Xu S F, Liu H B, Wang W, et al. An experimental study of deep penetration geochemical technology in the Shihongtan uranium deposit [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2017, 42(2): 189-193.

[10] Xie X J, Lu Y X, Yao W S, et al. Further study on deep penetrating geochemistry over the spence porphyry copper deposit, Chile[J]. Earth Science Frontiers, 2011, 2(3): 303-311.

[11] Wang X Q, Zhang B M, Lin X, et al. Geochemical challenges of diverse regolith-covered terrains for mineral exploration in China[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 73(3): 417-431.

[12] 姚文生.元素活动态提取剂机理及实验条件研究[D].北京:中国地质科学院,2011:24-36.

Yao W S. Leaching mechanism and conditions of extractants on mobile forms of elements in soils [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2011: 24-36.

[13] Williams T M, Gunn A G. Application of enzyme leach soil analysis for epithermal gold exploration in the Andes of Ecuador [J]. Applied Geochemistry, 2002, 17(4): 367-385.

[14] 叶信栋,孙彬彬,周国华.河北蔡家营铅锌多金属矿地电化学提取有效性及提取条件试验[J].地质与勘探,2018,54(5):979-987.

Ye X D, Sun B B, Zhou G H. Effectiveness and conditions tests of geo-electrochemical extraction in the Caijiaying Pb-Zn polymetallic mining area [J]. Geology and Exploration, 2018, 54(5): 979-987.

[15] Lu M, Ye R, Wang Z K, et al. Geogas prospecting for buried deposits under loess overburden: Taking Shenjiayao gold deposit as an example [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2019, 197: 122-129.

[16] Sadeghi M, Albanese S, Morris G, et al. REE concentrations in agricultural soil in Sweden and Italy:

- Comparison of weak MMI[®] extraction with near total extraction data [J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 63: 22–36.
- [17] Birrell R D, Fedikow M A, Mann A W, et al. Vertical ionic migration: Mechanisms, soil anomalies, and sampling depth for mineral exploration [J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2005, 5(3): 201–210.
- [18] 王学求, 张必敏, 叶荣. 纳米地球化学与覆盖区矿产勘查[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2016, 35(1): 43–51.
Wang X Q, Zhang B M, Ye R. Nanogeochemistry for mineral exploration through covers [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2016, 35(1): 43–51.
- [19] 毛永新. 黑龙江金厂金矿Ⅻ号矿体金活动态地球化学测量应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
Mao Y X. Study on the application of MOMEQ geochemical survey in Ⅻ ore body of Jinchang gold deposit, Heilongjiang Province [D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [20] 白金峰, 卢荫麻, 文雪琴. 金的活动态分析方法及其应用[J]. *物探与化探*, 2006, 30(5): 410–413.
Bai J F, Lu Y X, Wen X Q. The analytical method for mobile forms of gold and its application [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2006, 30(5): 410–413.
- [21] 赵伟, 王玉林, 钟莅湘, 等. 土壤样品中贵金属活动态提取技术[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(3): 212–216.
Zhao W, Wang Y L, Zhong L X, et al. Extraction and determination method for mobile forms of precious metals in soil samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(3): 212–216.
- [22] 徐进力, 邢夏, 张鹏鹏, 等. 元素活动态提取条件和分析方法的应用研究[J]. *地质学报*, 2020, 94(3): 982–990.
Xu J L, Xing X, Zhang P P, et al. Application research on extraction conditions and analysis methods of active state elements [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2020, 94(3): 982–990.
- [23] 曹立峰, 王敏捷, 申硕果, 等. 活动态提取-电感耦合等离子体质谱法测定栾川矿集区深穿透地球化学样品中铜铅锌钨钼[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(4): 424–429.
Cao L F, Wang M J, Shen S G, et al. Determination of Cu, Pb, Zn, W and Mo in deep-penetrating geochemical samples of the Luanchan ore concentrated district by ICP-MS with extraction elements of mobile forms [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(4): 424–429.
- [24] 唐志中, 陈静, 孙自军, 等. 深穿透地球化学样品中金活动态提取条件研究[J]. *黄金*, 2013, 34(6): 71–74.
Tang Z Z, Chen J, Sun Z J, et al. Leaching conditions for determination of mobile forms gold in deep-penetrating geochemical samples [J]. *Gold*, 2013, 34(6): 71–74.
- [25] 连文莉, 来新泽, 刘军, 等. 黑色岩型铂族矿物中铂钯金相态 ICP-MS 分析方法研究[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(2): 120–129.
Lian W L, Lai X Z, Liu J, et al. Phase analysis method of Pt, Pd and Au in black rock-type platinum group element minerals by ICP-MS [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(2): 120–129.
- [26] 刘军, 闫红岭, 连文莉, 等. 封闭溶矿-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中金银铂钯[J]. *冶金分析*, 2016, 36(7): 25–33.
Liu J, Yan H L, Lian W L, et al. Determination of gold, silver, platinum and palladium in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with sealed dissolution [J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(7): 25–33.
- [27] Chen S Z, Yan J T, Wang C L, et al. Preconcentration and determination of Au(Ⅲ), Pd(Ⅱ), and Pt(Ⅳ) using dispersive micro-solid phase extraction with multi-porous ZnFe₂O₄ nanotubes and ICP-MS [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2019, 40(6): 199–205.
- [28] Guo W, Xie W K, Jin L L, et al. Determination of sub-ng · g⁻¹ Au in geological samples by ion molecule reaction ICP-MS and CH₄ plasma modifier [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 103189–103194.
- [29] 何桂春, 吴艺鹏, 冯金妮. 含金硫精矿焙烧除砷选铁-硫脲法提金试验研究[J]. *矿冶工程*, 2012, 32(5): 62–66.
He G C, Wu Y P, Feng J N. Experimental study on gold extraction from gold-bearing pyrite concentrate by roasting for arsenic removal and thiourea leaching of gold [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2012, 32(5): 62–66.
- [30] 王学求, 叶荣. 纳米金属微粒发现——深穿透地球化学的微观证据[J]. *地球学报*, 2011, 32(1): 7–12.
Wang X Q, Ye R. Findings of nanoscale metal particles: Evidence for deep-penetrating geochemistry [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2011, 32(1): 7–12.
- [31] 张必敏, 王学求, 叶荣, 等. 土壤微细粒分离测量技术在黄土覆盖区隐伏金矿勘查中的应用及异常成因探讨[J]. *桂林理工大学学报*, 2019, 39(2): 301–310.
Zhang B M, Wang X Q, Ye R, et al. Fine-grained soil prospecting method for mineral exploration in loess covered areas and discussion on the origin of geochemical

anomalies [J]. Journal of Guilin University of Technology,2019,39(2) :301 – 310.

[32] 耿艳,梁斌,徐志强,等. 中性盐溶液提取土壤中金属活动态及其对隐伏矿的指示:以甲基卡稀有金属矿区为例[J]. 高校地质学报,2019,25(1) :51 – 57.
Geng Y, Liang B, Xu Z Q, et al. Neutral salt solution extraction of mobile forms of metals in soils and its indication of concealed orebody: A case study of the Jiajika rare metal deposits [J]. Geological Journal of China Universities,2019,25(1) :51 – 57.

[33] 许世伟,王建英,郑升,等. 用硫脲从低品位尾矿中提取金的试验研究[J]. 湿法冶金,2013,32(2) :79 – 81.
Xu S W, Wang J Y, Zheng S, et al. Extraction of gold from low grade tailings using thiourea [J]. Hydrometallurgy of China,2013,32(2) :79 – 81.

[34] 韩彬,童雄,谢贤,等. 硫代硫酸盐浸金体系研究进展[J]. 矿产综合利用,2015(3) :11 – 16.
Han B, Tong X, Xie X, et al. Progress of thosulfate system in gold leaching[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2015(3) :11 – 16.

Determination of Gold Mobile Fraction in Deep – penetrating Geochemical Samples by ICP – MS with Pre – extraction

WANG Ji – yan^{1,2}, HU Jia – zhen¹, DING Han – duo¹, CAO Li – feng¹, ZHANG Ming – wei¹, ZHANG Fan¹, HUANG Jie¹, YAO Wen – sheng^{3,4 *}

- (1. Henan Province Rock and Mineral Testing Centre, Zhengzhou 450012, China;
2. Key Laboratory of Precious Metals Analysis and Exploration Technology, Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450012, China;
3. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;
4. Key Laboratory of Geochemical Exploration, Ministry of National Resources, Langfang 065000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The extraction of gold mobile fraction in soil with a special extractant of ammonium citrate – thiourea – sodium thiosulfate.
- (2) The method using an active carbon preconcentration of gold mobile fraction in a thiourea medium was developed.
- (3) The extraction and determination technology for gold mobile fraction was successfully applied to the detection test of hidden gold deposits in a forest swamp landscape area.

ABSTRACT

BACKGROUND: The geochemical exploration for gold deposits is based on the accurate determination of gold. The content of gold in geochemical samples is usually at the level of ng/g, which needs to be preconcentrated before determination by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS) or graphite furnace absorption spectroscopy (GFAAS). At present, the exploration of buried deposits is the frontier of geochemical exploration technology and the extraction of gold mobile fraction is one of the most effective approaches to find concealed gold deposits. Compared with whole rock gold analysis, the gold mobile fraction content is much lower, which requires specific leaching, efficient preconcentration and accurate determination.

OBJECTIVES: To selectively extract gold mobile fraction and find surface secondary anomaly information for exploring concealed ore bodies.

METHODS: Experiments were carried out on the extraction agent and determination of gold mobile fraction by ICP – MS. Ammonium citrate was used to promote the disassociation of the adsorption of exchangeable form gold from the surface of clay minerals and secondary minerals in the soil. The complexation of thiourea and sodium thiosulfate was applied to diffuse the extracted gold into the solution to achieve the purpose of selective extraction. The procedure for gold preconcentration from extraction solution and the ICP – MS determination method were established.

RESULTS: The experiments determined that the extractant was composed of 5g/L ammonium citrate, 2g/L thiourea, and 5g/L sodium thiosulfate. The extraction time was 24h, and the active carbon was used to preconcentrate gold in the acidic thiourea medium. The gold adsorption rates were 89.6% – 109.2%, and the ashing temperature of the concentration materials were 650 – 700℃. The detection limit of the method was 0.05ng/g, the relative standard deviations (RSDs) ranged from 9.4% to 10.2%, and the recoveries were from 91.2% to 93.4%.

CONCLUSIONS: Compared with the published method, extraction with ferric sulfate – thiourea – sodium thiosulfate solution and determination by GFAAS, this method has the advantages of low detection limit, wide linear range and fast analysis. This method has been successfully applied in the geochemical exploration of gold deposits in the forest swamp landscape area of Dongan, Heilongjiang Province. Gold anomaly delineated is consistent with the location of the concealed gold deposit.

KEY WORDS: concealed gold deposit; gold; mobile fraction leaching; thiourea; activated carbon adsorption; inductively coupled plasma – mass spectrometry